

DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS ESTÁTICAS Y DINÁMICAS DE POLIPROPILENO Y POLIETILEN TERFTALATO EN FUNCIÓN DEL TAMAÑO DE CRISTAL Y ESTUDIO DE LA CRISTALIZACIÓN SECUNDARIA

F-Solís-Pomar, H-Carrillo-Escalante, F. Hernández-Sánchez

Centro de Investigación Científica de Yucatán A. C., Unidad de Materiales

Calle 43 No. 130, Colonia Chuburná de Hidalgo. C.P. 97200,

Mérida, Yucatán, México. fhs@cicy.mx

INTRODUCCIÓN

Los polímeros semicristalinos se caracterizan por tener dos fases, la cristalina y la amorfa. La primera es una disposición espacial ordenada y regular de los átomos y de las cadenas poliméricas, de las que compone el sólido, mientras que en la segunda, se encuentran dispuestas en forma desordenada. La formación de cristales puede inducirse por enfriamiento del polímero fundido o disolución. La morfología cristalina que se obtiene en cada uno de estos casos es diferente. A partir de una disolución se pueden formar mono cristales bien definidos o esferulitas individuales dependiendo de la concentración y pueden alcanzar tamaños apreciables (del orden de 10nm de espesor y varios micras de longitud). Al enfriar a partir del fundido se forman cristallitos irregulares (de unas décimas de nanómetros de longitud) y estructuras superiores más complejas, que se denominan esferulitas. [1, 2]. La cristalización de los polímeros se lleva a cabo por dos procesos bien establecidos. El primero, conocido como cristalización primaria, se caracteriza por la predominancia de la nucleación y un crecimiento rápido de los cristales lamelares, es decir, las esferulitas crecen libremente sin interferencia de obstáculo alguno, y la cristalización secundaria que se lleva a cabo por dos mecanismos: el reacomodo de los segmentos de cadenas entre las estructuras cristalinas ya formadas y, la cristalización de las áreas amorfas inter-cristalinas. [3]. El presente estudio contempla el crecimiento de esferulitas para diferentes condiciones de

temperatura para polipropileno y polietilen tereftalato. En estudios realizados se ha comprobado que el recocido por arriba de la temperatura de transición vítrea incrementa el modulo en las propiedades mecánicas y en las propiedades mecánico dinámicas el modulo incrementa rápidamente con la cristalinidad. También se presenta un estudio de la cinética de cristalización isotérmica de ambos polímeros con el propósito de estudiar la cristalización primaria y secundaria.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los polímeros utilizados fueron polipropileno isotáctico marca Pro-Fax con un índice de fluidez de 1.49 g/10 min y polietilen tereftalato con un índice de fluidez de 47.1 g/10 min. La cinética de cristalización se caracterizo con la técnica de calorimetría diferencial de barrido. Las muestras fueron fundidas a 200 °C para el PP y 300 °C para el PET. Se inicio el programa de toma de datos al alcanzar la temperatura de fusión manteniendo las muestras a esa temperatura durante 5 minutos para asegurar que se borró su historia térmica, posteriormente, las muestras fueron enfriadas rápidamente a la temperatura de cristalización isotérmica elegida, manteniéndolas a esa temperatura por el tiempo necesario para que se lleve a cabo la cristalización. Las curvas de Avrami presentan dos regiones lineales y se obtuvieron a partir de la ecuación $\ln(1-(X/X_{\infty}))=-kt^n$. La fracción cristalina (X) se calculó considerando el área bajo la curva a un tiempo dado entre el área total de la curva. Los parámetros de Avrami para la cristalización primaria,

n y k , se obtuvieron de la pendiente y de la intercepción con la ordenada al origen, respectivamente. Para la cristalización secundaria se tomó la segunda región lineal de las curvas y se calculó la n' y k' con la pendiente y la intercepción con la ordenada al origen. La preparación de las muestras para los recocidos para el PP fueron fundidas a 180 °C durante 10 minutos para borrar el historial térmico, Posteriormente se enfrió rápidamente hasta alcanzar la temperatura de cristalización preseleccionada: 120 °C, 123 °C, 126 °C, 129 °C, 132°C y 135°C, manteniendo cada una de ellas por 72 horas. Al término de este periodo, las placas fueron enfriadas súbitamente en agua a temperatura ambiente. Para el PET las muestras fueron fundidas a 300 °C y las temperaturas de cristalización fueron de 180 °C, 185 °C, 190 °C, 195 °C, 200 °C, 205 °C, 210 °C, 215°C y 220 °C, manteniendo cada una de ellas por 24 horas. Las pruebas a tensión fueron hechas según la norma ASTM D638- 89 en una maquina para pruebas mecánicas universales marca Shimadzu modelo AG-1 de 100 kN, se utilizó una velocidad de mordaza de 20 mm/min y una celda de carga de 5 KN. Las pruebas mecánico dinámicas a flexión en tres puntos se realizaron en un Analizador Mecánico Dinámico DMA-7, Perkin Elmer, se utilizo una rampa de calentamiento de 1° C/min con una frecuencia constante de 1Hz, para el PP se uso un intervalo de calentamiento de 0 °C a 200 °C y para el PET se uso un intervalo de calentamiento de 0 °C a 300 °C.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 muestra las curvas de Avrami para el PP obtenidas a diferentes temperaturas de cristalización. Los parámetros de Avrami para el PP se muestran en la tabla 1, se observar que los valores de n varían entre 2 y 2.7, esto

indica un crecimiento esferulítico proveniente de una nucleación atérmica, instantánea y heterogénea, seguido de una difusión bi-direccional la que controla el crecimiento de las esferulitas. Los valores de $\log K$ disminuyen conforme la temperatura de cristalización aumenta, lo que indica que la rapidez de crecimiento del cristal, disminuye al aumentar la temperatura de cristalización.

Temperatura (°C)	n	Log K	n'	K'
116	2.0	-4.3	2.0	-4.1
118	2.0	-4.3	3.8	-9.6
120	2.0	-4.8	3.4	-8.9
123	2.7	-6.8	2.2	-6.3
126	2.6	-7.7	2.2	-6.7
129	2.2	-7.0	1.9	-6.5

Tabla 1. Parámetros de Avrami del PP

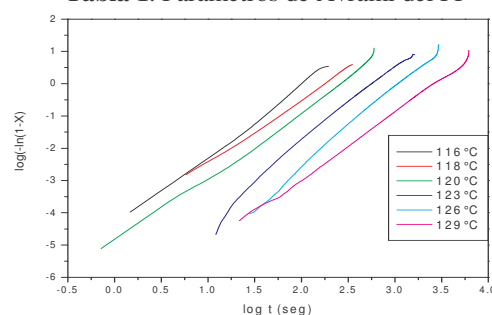


Figura 1 Curvas de Avrami del PET para diferentes temperaturas de cristalización

La figura 2 muestra las curvas de Avrami para el PET obtenidas a diferentes temperaturas de cristalización. La tabla 2 muestra los parámetros de Avrami, los valores n varían entre 2 y 3.7, para las temperaturas de 180 °C a 210 °C los valores de n nos indican un crecimiento esferulítico proveniente de una nucleación atérmica, instantánea y heterogénea, seguido de una difusión bi-direccional la que controla el crecimiento de las esferulitas y para las temperaturas de 215 y 220 °C los valores nos indican un crecimiento esferulítico tridimensional [2]. Los valores de $\log K$ disminuyen conforme la temperatura de cristalización aumenta, lo que indica que la rapidez de

crecimiento del cristal disminuye al aumentar la temperatura de cristalización

Temperatura (°C)	n	Log K	n'	K'
180	2.0	-3.4	1.9	-3.7
185	2.0	-3.3	1.8	-3.2
190	2.0	-3.4	1.7	-3.1
195	2.0	-3.4	1.7	-3.3
200	2.0	-3.9	1.9	-3.8
205	2.4	-4.7	1.4	-2.8
210	2.2	-4.9	1.4	-2.8
215	3.1	-7.3	1.2	-2.8
220	3.9	-10.0	1.7	-4.5

Tabla 2. Parámetros de Avrami del PET

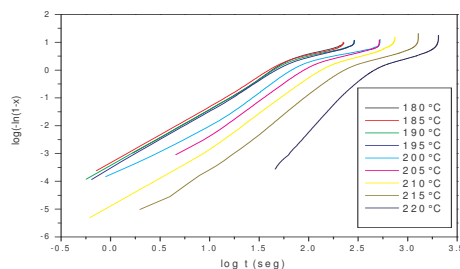


Figura 2 Curvas de Avrami del PET para diferentes temperaturas de cristalización

Para el estudio de la cristalización primaria y secundaria se sustituyeron los parámetros de Avrami en la ecuación $X = 1 - \exp(-kt^n)$ y se compararon con la curva experimental, tal como se muestra en la figura 3. Los datos para el PP de 116 °C, 118 °C y 120 °C no permiten determinar con exactitud la cristalización secundaria, ya que se debió extrapolar el pico de cristalización para a completar los picos en los termogramas. Para 129 °C la parte final del pico no cae en la línea base del flujo de calor, esto se puede deber a que esa temperatura coexiste la fase fundida y la cristalina. Para la temperatura de recocido de 123 °C el inicio de la cristalización secundaria en el PP se dio al alcanzar el 5% y el final de la cristalización primaria se dio al 19% del total de la cristalización y para 126 °C el inicio de la cristalización secundaria se dio al alcanzar el 8% y el final cristalización de la primaria se dio al 43%.

Para el PET Los datos a 180 °C, 185 °C, 190 °C, 195 °C, 200 °C, y 205 °C no permitieron determinar correctamente la cristalización secundaria, por los motivos explicados anteriormente. Para la temperatura de recocido de 210 °C el inicio de la cristalización secundaria en el PET se dio al alcanzar el 6% y el final de la cristalización primaria se dio al 98% del total de la cristalización, para 215 °C el inicio de la cristalización secundaria se dio al alcanzar el 19% y el final de la cristalización primaria se dio al 91% del total de la cristalización y para 220 °C el inicio de la cristalización secundaria se dio al alcanzar el 22% y el final de la cristalización primaria se dio al 91% del total de la cristalización.

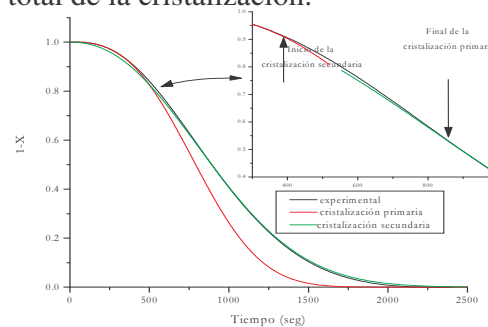


Figura 3 Curvas experimentales y teóricas de los parámetros de avrami

La figura 4 muestra el área de las esferulitas *versus* la temperatura para el PP. El área máxima de los las esferulitas se observó a 135 °C y la primera evidencia de formación de cristales se observó a 120 °C. La figura 5 muestra el área de los cristales *versus* la temperatura para el PET. El área máxima de los cristales se observó a 195 °C.

En la figura 6 se presenta el comportamiento del módulo elástico y su variación de las áreas de las esferulitas en función de la temperatura para el PP. En la figura 7 el porcentaje de cristalización y módulo elástico en función de la temperatura para el PP. Como se puede

observar el tamaño de las esferulitas afecta las propiedades mecánicas del

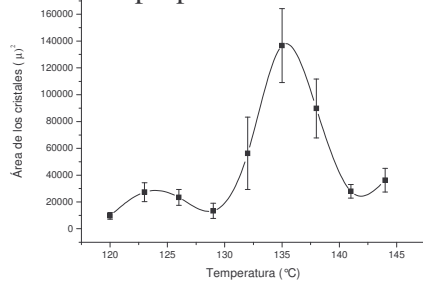


Figura 4 Gráfica de las áreas de las esferulitas del PP

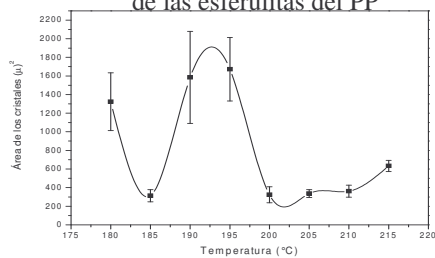


Figura 5 Gráfica de las áreas de las esferulitas del PET

polímero ya que a mayor cristalinidad, mayor será el módulo, sin embargo, esta condición es cambiada por el tamaño de las esferulitas, por ejemplo, el porcentaje de cristalización del recocido a 123 °C es mayor que para 120 °C, sin embargo, en vez de que el módulo aumente este disminuye. Por lo que se puede decir que el tamaño de las esferulitas afectan las propiedades mecánicas del PP, conforme el área de las esferulitas aumenta, disminuye el módulo a excepción del tratamiento a 135 °C que disminuye y, el de 120 °C que aumenta.

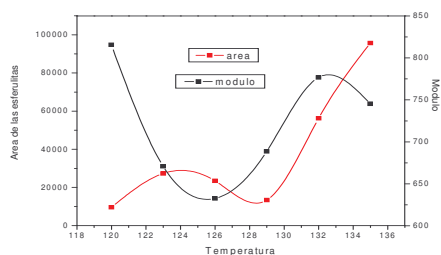


Figura 6 Curvas del comportamiento de las áreas de los cristales y módulo elástico en función de la temperatura para el PP

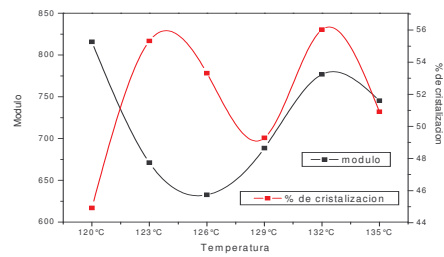


Figura 7 Curvas del comportamiento del módulo elástico y el porcentaje de cristalización en función de la temperatura para el PP

Las pruebas mecánicas a tensión del PET no se pudieron realizar ya que el material resultó ser muy quebradizo y no permitió el corte de las probetas.

En las pruebas mecánico dinámicas para el PP, los recocidos a 123 °C, 126 °C y 129 °C generaron módulos de almacenamiento muy similares entre ellos, mientras que los módulos de 120 °C, 132 °C y 135 °C fueron más elevados. Para los tratamientos a 132 °C y 135 °C se obtuvieron módulos altos por lo que este cambio en el modulo podría ser atribuido al tamaño del cristal, ya que son los que obtuvieron la mayor área, sin embargo, para el tratamiento de 120 °C, 123 °C, 126 °C y 129 °C los cambios podrían estar relacionados con otros factores como el porcentaje de cristalinidad, esto se puede observar en la figura 9 y 8 que muestra la grafica de módulo de almacenamiento-área de las esferulitas y módulo de almacenamiento-% de cristalización vs la temperatura de cristalización.

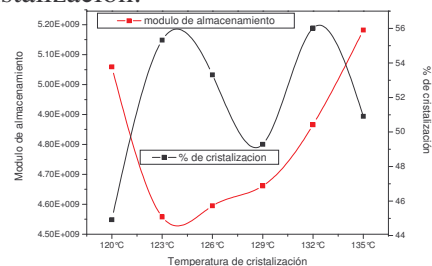


Figura 8 Gráfica del módulo de almacenamiento-porciento de cristalización

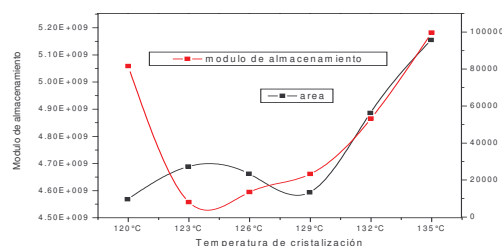


Figura 9 Gráfica del módulo de almacenamiento-Áreas de los cristales

En las pruebas mecánico dinámicas para el PET la figura 10 muestra la grafica del módulo de almacenamiento y el porcentaje de cristalinidad en función de la temperatura de cristalización.

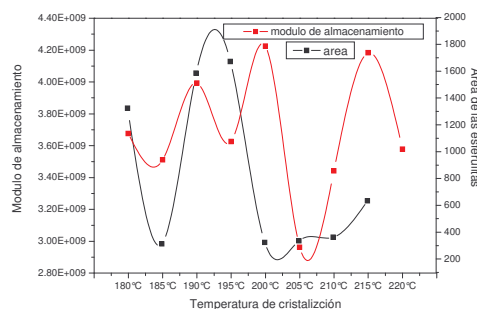


Figura 10 Gráfica del módulo de almacenamiento-Áreas de los cristales en función de la temperatura para el PET

Las temperaturas de 200 °C y 215 °C mostraron el módulo de almacenamiento más alto, por lo que pudo ser causado por el tamaño del cristal. Se observa un comportamiento similar entre la cristalinidad y el módulo de almacenamiento (figura 11).

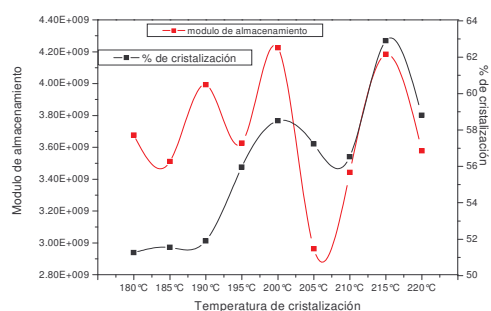


Figura 11 Gráfica del módulo de almacenamiento-porciento de cristalización en función de la temperatura para el PET

Para las demás temperaturas de cristalización los cambios podrían deberse en gran parte a la cristalinidad. Los cambios en las propiedades mecánico dinámicas del PET están fuertemente relacionadas con el tamaño del cristal junto con la cristalinidad.

CONCLUSIONES

Fue posible determinar cuando da inicio la cristalización secundaria y cuando termina la primaria ajustándolas al modelo de Avrami. Las propiedades mecánicas del PP se ven afectadas tanto por el % de cristalización como por el área de las esferulitas. Las pruebas mecánico dinámicas del PP se encontró que los tratamientos de 132° y 135°C se obtuvieron módulos altos por lo que el cambio en el modulo podría ser atribuido al tamaño del cristal. Las pruebas mecánico dinámicas del PET se encontró que los tratamientos de 200° y 215°C se obtuvieron módulos altos por lo que el cambio en el modulo podría ser atribuido al tamaño del cristal. El porcentaje de cristalinidad afecta las propiedades mecánicas y mecánico dinámicas de ambos polímeros al igual que el tamaño de los cristales.

BIBLIOGRAFIA

1. Horta Arturo, *Macromoléculas*, Universidad nacional de educación a distancia, Madrid, 1991.
2. Hans Zuidema, *Flow induced crystallization of polymer*, Eindhoven:Technische Universiteit Eindhoven, 2000.
3. Fernando C. Perez-Cardenaz, L. Felipe del Castillo, Ricardo Vera-Graziano, *Journal of Applied Polymer Science*, **43**, (1991), 779-782.
4. Gert Strobl, *The physics of polymers*, Springer, Second edition, Alemania, 1997.